

**Process for spinning cellulose fibres and filament yarns**

**Patent number:** DE4409609  
**Publication date:** 1994-10-13  
**Inventor:** MICHELS CHRISTOPH DR (DE); MARON REINHARD DR (DE); BERGHOF KLAUS (DE)  
**Applicant:** THUERINGISCHES INST TEXTIL (DE)  
**Classification:**  
- **International:** D01D5/06; D01D4/02; D01F2/02  
- **European:** D01D4/02; D01D5/06; D01F2/00  
**Application number:** DE19944409609 19940321  
**Priority number(s):** DE19944409609 19940321

**Report a data error here**

**Abstract of DE4409609**

Process for spinning cellulose fibres and filament yarns by the dry-wet extrusion process from a solution of cellulose in a water-containing N-oxide of a tertiary amine, in particular N-methylmorpholine N-oxide, by extruding the solution through die channels having an exit-side capillary section which has a cross-section minimum dimension  $d$  within the range from 40 to 100  $\mu\text{m}$  and in which the cellulose molecules are preoriented by shearing forces, into a medium which does not precipitate the cellulose, further orienting the cellulose molecules by drawdown of the extruded solution jet in this medium in a ratio  $V$  within the range  $0.5 \leq V \leq 3$  and precipitating the cellulose from the solution jet by contacting with a precipitating medium without drawing. The process is characterised in that the cellulose solution is extruded through die channels whose length  $L$  is within the range from 200 to 800  $\mu\text{m}$  and whose capillary section has a length  $l$  within the range from 40 to 180  $\mu\text{m}$ . This short channel die process involves reduced capital investment costs for spinning dies and spinning pumps and reduced operating costs for the spinning plant.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 44 09 609 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**D 01 D 5/06**  
D 01 D 4/02  
D 01 F 2/02

⑳ Aktenzeichen: P 44 09 609.7  
㉔ Anmeldetag: 21. 3. 94  
㉕ Offenlegungstag: 13. 10. 94

DE 44 09 609 A 1

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

⑦① Anmelder:

Thüringisches Institut für Textil- und  
Kunststoff-Forschung eV, 07407 Rudolstadt, DE

⑦④ Vertreter:

Fechner, J., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 53773  
Hennef

⑦② Erfinder:

Michels, Christoph, Dr., 07407 Rudolstadt, DE;  
Maron, Reinhard, Dr., 07407 Rudolstadt, DE;  
Berghof, Klaus, 07407 Rudolstadt, DE

⑤④ Verfahren zum Erspinnen von Cellulosefasern und -filamentgarnen

⑤⑦ Verfahren zum Erspinnen von Cellulosefasern und -filamentgarnen nach dem Trocken-Naßextrusionsverfahren, aus einer Lösung von Cellulose in einem Wasser enthaltenden N-Oxid eines tertiären Amins, insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid, durch Extrudieren der Lösung durch Düsenkanäle mit einem ausgangsseitigen Kapillarabschnitt, der eine Querschnittsmindestdimension  $d$  in dem Bereich von 40 bis 100  $\mu\text{m}$  hat und in dem die Cellulosemoleküle durch Scherkräfte vororientiert werden, in ein die Cellulose nicht fällendes Medium, weiteres Orientieren der Cellulosemoleküle durch Verzug des extrudierten Lösungsstrahls in diesem Medium in einem Verhältnis  $V$  in dem Bereich 0,5 V 3 und Ausfällen der Cellulose aus dem Lösungsstrahl durch Berührung mit einem Fällmedium ohne Verstreckung. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Celluloselösung durch Düsenkanäle extrudiert, deren Länge  $L$  in dem Bereich von 200 bis 800  $\mu\text{m}$  liegt und deren Kapillarabschnitt eine Länge  $l$  in dem Bereich von 40 bis 180  $\mu\text{m}$  hat. Dieses Verfahren mit Kurzkanaldüse arbeitet mit verringerten Investitionskosten für Spinnndüsen und Spinnpumpen und verringerten Betriebskosten der Spinnanlage.

DE 44 09 609 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erspinnen von Cellulosefasern und -filamentgarnen nach dem Trocken-Naßextrusionsverfahren aus einer Lösung von Cellulose in einem Wasser enthaltenden N-Oxid eines tertiären Amins, insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid durch Extrudieren der Lösung durch Düsenkanäle mit einem ausgangsseitigen Kapillarabschnitt, der eine Querschnittsdimension  $d$  in dem Bereich von 40 bis 100  $\mu\text{m}$  hat und in dem die Cellulosemoleküle durch Scherkräfte vororientiert werden, in die Cellulose nicht ausfällendes Medium, weiteres Orientieren der Cellulosemoleküle durch Verzug des extrudierten Lösungsstrahls in diesem Medium in einem Verhältnis  $V$  in dem Bereich  $0,5 < V < 3$  und Ausfällen der Cellulose aus dem Lösungsstrahl durch Berührung mit einem Fällmedium ohne Verstreckung.

Aus EP-A-92890004.2 ist ein Verfahren zur Herstellung eines cellulosischen Formkörpers bekannt, bei dem eine cellulosische Aminoxidlösung durch eine Langkanaldüse gepreßt, anschließend durch einen Luftspalt geführt, in diesem verstreckt und schließlich in einem Fällbad koaguliert wird. Dabei betragen der minimale Lochdurchmesser der Langkanaldüse höchstens 150  $\mu\text{m}$  und die Länge des Düsenkanals mindestens 1000  $\mu\text{m}$ . Der ausgangsseitige zylindrische Kapillarabschnitt des Düsenkanals hat eine Länge von mindestens 250  $\mu\text{m}$ . Das Verzugsverhältnis liegt nach den Beispielen beträchtlich höher als 3. Nur in dem Beispiel Nr. 6 wird bei einer Kapillarlänge von 430  $\mu\text{m}$  und einem Kapillardurchmesser von 50  $\mu\text{m}$  mit einem Verzug im Luftspalt von 1,4 gearbeitet. Der Düsenkanal muß generell so lang und von so kleinem Durchmesser sein, daß die auf die Lösung in dem Düsenkanal einwirkenden Scherkräfte zu einer ausreichenden Vororientierung des Cellulosepolymeren führen. Der Benutzung von Langkanaldüsen bei der Verspinnung mit kleinen Verzugsverhältnissen verteuert die Investitionskosten und die Betriebskosten, da der Materialaufwand (Tantal, Edelmetall) für die Düsen beträchtlich ist und der Spinndruck proportional zur Länge des Kapillarabschnitts ansteigt.

Aus DE-A-42 19 658.2 ist ebenfalls die Erspinnung von Cellulosefasern und -filamenten nach dem Trocken-Naßextrusionsverfahren aus Aminoxidlösung bei einem Verzugsverhältnis im Luftspalt von weniger als 3 bekannt. Zur Dimensionierung der Spinnkapillaren ist lediglich für die Filamentherstellung ein Durchmesser  $d = 120$  bzw. 100  $\mu\text{m}$  und ein Verhältnis  $1/d = 2$  angegeben.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Erspinnen von Cellulosefasern und -filamentgarnen nach dem Trocken-Naßextrusionsverfahren aus einer Lösung von Cellulose in einem Wasser enthaltenden N-Oxid eines tertiären Amins zu schaffen, bei dem trotz eines geringen Verzuges von  $0,5 < V < 3$  des Lösungsstrahls in dem nicht ausfällenden Medium der Aufwand für den Spinnbetrieb reduziert wird. Insbesondere sollen die Kosten für die Spinnapparatur, insbesondere für die Spinn Düsen und Spinnpumpen, verringert werden. Darüber hinaus sollen auch die Betriebskosten der Spinnanlage verringert werden. Weitere Vorteile ergeben sich aus der folgenden Beschreibung.

Diese Aufgabe wird bei dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man die Celluloselösung durch Düsenkanäle extrudiert, deren Länge  $L$  in dem Bereich von 200 bis 800  $\mu\text{m}$  liegt und deren Kapillarabschnitt eine Länge  $l$  in dem Bereich von 40 bis 180  $\mu\text{m}$  hat. Es wurde gefunden, daß bei der Extrusion der Lösung durch die hier definierte Kurzkanaldüse mit der durch sie erzielten Kosteneinsparung trotz des geringen Verzuges in dem nicht ausfällenden Medium günstige physikalische Fasereigenschaften erreicht werden. Die Senkung der Investitionskosten resultiert aus der einfacheren Fertigung der Düse bei gleichzeitiger Einsparung an teurem Düsenwerkstoff und durch die Kosteneinsparung für die Spinnmaschinen (Pumpen) infolge des geringeren Spinndruckes. Die Senkung der Betriebskosten ergibt sich durch den geringeren Energieverbrauch für die Spinn druckerzeugung und den geringeren Aufwand für die Spinn Düsenreinigung.

Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich aus den Unteransprüchen 2 bis 7. Die nach Anspruch 7 ersponnenen Hohlprofilfasern zeichnen sich durch geringes Gewicht je Längeneinheit und hohe Sprungelastizität aus, so daß sie sich z. B. für Polsterzwecke eignen.

Die Erfindung wird nachfolgend an Hand der Zeichnung und durch die Beispiele näher beschrieben. Es zeigt Fig. 1 eine schematische Darstellung einer Apparatur zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung; und Fig. 2 einen Teilschnitt einer Spinn Düse für das erfindungsgemäße Verfahren, der die Dimensionierung und Form eines Düsenkanals zeigt.

Nach der schematischen Darstellung der Fig. 1 ist eine Spinn Düse 3 in einem Abstand  $VS$  von der Oberseite 4 eines Spinnbades 10 vorgesehen, das sich in einem Behälter 1 befindet. In dem Behälter 1 unterhalb des Spinnbadniveaus 4 ist ein Spinntrichter 2 fest angeordnet, der sich durch den Boden des Spinnbehälters 1 hindurch erstreckt. Der Eingangsdurchmesser und der Ausgangsdurchmesser des Spinntrichters 2 sind mit ED bzw. AD bezeichnet. Die Länge des Spinntrichters ist mit SL bezeichnet. Die ersponnene Fadenschar 5 wird von dem in dem Spinntrichter 2 fallenden Spinnbad soweit beschleunigt, daß die Zuliefergeschwindigkeit der zusammengeführten Fadenschar zum Umlenkorgan 6 etwa gleich der Abzugsgeschwindigkeit ist, so daß praktisch keine Nachverstreckung an dem Umlenkorgan 6 eintritt.

Fig. 2 zeigt den Längsschnitt eines Spinn Düsenkanals in der typischen Form, wie sie bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Anwendung findet. Der Kanal der Spinn Düse 3 umfaßt einen Kapillarabschnitt 7 am Ausgangsende und einen Vorkanalabschnitt 8, der sich eingangsseitig über den längsten Teil der Dicke der Düsenplatte erstreckt. Die Scherkräfte auf die Celluloselösung sind hauptsächlich in dem Kapillarabschnitt 7 wirksam, während sie in dem Abschnitt 8 aufgrund des großen Durchmessers zu vernachlässigen sind. Die beiden Abschnitte 7 und 8 sind durch einen kegelstumpfförmigen Übergangsabschnitt 9 miteinander verbunden. Der Durchmesser  $D$  des Vorkanalabschnitts 8 ist etwa gleich dem 6fachen des Durchmessers  $d$  des Kapillarabschnitts.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend durch die Beispiele erläutert.

## Beispiel 1

In einem Knetter werden Zellstoff mit einem DP = 490 und wäßrige N-Methylmorpholin-N-oxidlösung gemischt. Bei 80°C wird unter Vakuum und gleichzeitigem Lösen soviel Wasser entfernt, daß eine Lösung aus 12% Cellulose und 88% N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat entsteht. Der Durchschnittspolymerisationsgrad der Cellulose wird mittels Cuoxammethode gemessen.

Die Nullscherviskosität  $\eta_0$  der Lösung folgt aus rotationsviskosimetrischen Messungen bei 95°C und Extrapolation mittels Carreau-Ansatz, die Viskosität  $\eta_{\dot{\gamma}}$  durch Extrapolation nach Ostwald de Waele. Über eine Förderschnecke und Zahnradpumpe wird die Celluloselösung durch Spinn Düsen der in Fig. 2 gezeigten Form mit einem Kapillardurchmesser  $d = 50 \mu\text{m}$  und einer Kapillarlänge  $l = 40 \mu\text{m}$  und demzufolge einem  $l/d$ -Verhältnis von 0,8 gepreßt. Die Fadenschar wird durch einen Luftspalt von 10 mm geführt, im Verhältnis 1 : 2,65 verzogen und von einem mit wäßrigem Spinnbad gespeisten Spinntrichter der Dimensionierung SL = 400 mm, ED = 90 mm und AD = 6 mm erfaßt und mit einer Geschwindigkeit von 40 m/min abgezogen.

Die Fadenschar wird gewaschen, geschnitten, präpariert und getrocknet. Es werden die textilphysikalischen Eigenschaften in üblicher Weise bestimmt. Die Spinn Düsengeometrie und die Kennwerte der Spinnlösung sind in der Tabelle 1a, die Spinnparameter und die Dimensionierung des Spinntrichters in Tabelle 1b und die ermittelten textilphysikalischen Parameter in der Tabelle 2 angegeben.

## Beispiele 2 bis 6

Es wird wie in Beispiel 1 gearbeitet, wobei jedoch die Spinn Düsengeometrie und zum Teil auch die Lösungskennwerte, Spinnparameter und Trichterdimensionen geändert werden. Die Werte zusammen mit den ermittelten textilphysikalischen Parametern sind ebenfalls in den Tabellen angegeben. Die Luftspaltbreiten liegen in dem Bereich von 5 bis 20 mm.

Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit der Kurzkanaldüse bei Spinn drucken in dem Bereich von etwa 4 bis 100 Bar Spinnprodukte mit befriedigenden textilphysikalischen Eigenschaften erhalten werden. Demgegenüber liegen die Spinn drucke unter Benutzung der Langkanaldüse nach EP-A-92890004 unter sonst gleichen Bedingungen erheblich über 100 Bar, z. B. nach dem vergleichbaren Beispiel Nr. 6 bei etwa 580 Bar.

Tabelle 1a

Beisp.	Titer dtex	Form	Spinn Düsengeometrie						Lösung		
			d $\mu\text{m}$	d <sub>h</sub> $\mu\text{m}$	l $\mu\text{m}$	l/d	L $\mu\text{m}$	d <sub>equ</sub> $\mu\text{m}$	c <sub>cell</sub> %	DP <sup>1)</sup>	$\eta_0$ Pa·s
1	1,0	○	50	-	40	0,8	500	-	12	490	3100
2	2,9 <sup>2)</sup>	○	90	-	90	1,0	500	-	12	490	3100
3	4,0 <sup>3)</sup>	○	100	-	100	1,0	500	-	12	490	3100
4	10 <sup>4)</sup>	≡	500	50	75	1,5	500	178	10	530	4200
5	1,7	○	60	-	60	1,0	300	-	15	490	3100
6	225	⊙	2046	100	150	1,5	500	510	11	650	6200

- 1) Zellstoff 2) Filamentgarn 87 dtex (30)  
3) Filamentgarn 72 dtex (18)  
4) Filamentgarn 3000 dtex (300)

Tabelle 1b

Beisp.	Spinnparameter						Spinntrichter		
	$\dot{v}$ cm <sup>3</sup> /min·K	$\dot{\gamma}$ s <sup>-1</sup>	$\eta_{\dot{\gamma}}$ Pa·s	$\Delta p$ bar	$v_a$ m/min	v	SL mm	ED mm	AD mm
1	2,96 10 <sup>-2</sup>	40 250	42,0	54	40	2,65	400	90	6
2	0,323	75 330	35,3	106	150	2,95	700	75	4,5
3	0,296	50 310	39,5	80	100	2,65	600	75	4,5
4	0,273	21 840	29,3	4,1	30	2,75	470	80	6
5	4,04 10 <sup>-2</sup>	31 750	45,0	57	40	2,80	400	90	6
6	1,690	8 330	152	3,9	10	1,20	470	80	8

DE 44 09 609 A1

Tabelle 2

Parameter	Beispiel						
		1	2	3	4	5	6
Feinheit	dtex	1,0	2,9	4,0	10	1,7	225
Reißkraft tr.	cN/tex	45,3	42,3	39,8	26,8	44,4	13,2
Reißkraft	cN/tex	36,3	33,9	31,5	18,8	35,9	7,3
Reißkraftver- hältnis	%	80,0	80,1	79,1	70,0	80,9	55,2
Reißdehnung	%	13	14	15	8,2	14	14
Schlingen- reißkraft	cN/tex	11,2	7,73	8,10	17,4	10,0	-

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Erspinnen von Cellulosefasern und -filamentgarnen nach dem Trocken-Naßextrusionsverfahren, aus einer Lösung von Cellulose in einem Wasser enthaltenden N-Oxid eines tertiären Amins, insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid, durch Extrudieren der Lösung durch Düsenkanäle mit einem ausgangsseitigen Kapillarabschnitt, der eine Querschnittsmindestdimension d in dem Bereich von 40 bis 100 µm hat und in dem die Cellulosemoleküle durch Scherkräfte vororientiert werden, in ein die Cellulose nicht fällendes Medium, weiteres Orientieren der Cellulosemoleküle durch Verzug des extrudierten Lösungsstrahls in diesem Medium in einem Verhältnis V in dem Bereich  $0,5 < V < 3$  und Ausfällen der Cellulose aus dem Lösungsstrahl durch Berührung mit einem Fällmedium ohne Verstreckung, dadurch gekennzeichnet, daß man die Celluloselösung durch Düsenkanäle extrudiert, deren Länge L in dem Bereich von 200 bis 800 µm liegt und deren Kapillarabschnitt eine Länge l in dem Bereich von 40 bis 180 µm hat.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kapillarabschnitt eine Länge l in dem Bereich von 50 bis 150 µm hat.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Länge L der Düsenkanäle in dem Bereich von 300 bis 500 µm liegt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Kapillarabschnitt ein Verhältnis  $l/d$  von 0,8 bis 1 hat.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der eingangsseitige Vorkanalabschnitt des Düsenkanals zylindrisch ist und die in ihm auf die Lösung wirkenden Scherkräfte gegenüber den im Kapillarabschnitt wirksamen Scherkräften vernachlässigbar sind.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis  $D/d$  des Vorkanaldurchmessers D zu dem Kapillardurchmesser d in dem Bereich von 3 bis 10 liegt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lösung zu Hohlprofilen extrudiert.

---

 Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen
 

---

**BEST AVAILABLE COPY**

**- Leerseite -**

